



KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **1020040084743 A**(43)Date of publication of application: **06.10.2004**(21)Application number: **1020040019859**(22)Date of filing: **24.03.2004**

(30)Priority: ..

(71)Applicant: **NEC TOKIN CORPORATION**(72)Inventor: **NOBUTA TOMOKI  
KAMISUKI HIROYUKI  
MITANI MASAYA  
KANEKO SHINAKO  
YOSHINARI TETSUYA**(51)Int. Cl. **H01M 4/02****(54) ELECTRODE USING POROUS CONDUCTIVE BASE TO INCREASE STRENGTH AND ELECTROCHEMICAL CELL USING THE ELECTRODE**

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are an electrode which is improved in strength and conductivity by using a supporter and an electrochemical cell using the electrode which can be rapidly charged/discharged in a thin film and has a sufficient cycle characteristic. CONSTITUTION: The electrode comprises a porous conductive base; and an electrode active material and a conductive auxiliary charged in the inside of the void of the base. Preferably the porous conductive base is made of a carbon fiber; the electrode active material is a proton conductive compound which can carry out an oxidation reduction reaction with an electrolyte ion; and a conductive auxiliary contains at least one of a particulate carbon and a fibrous carbon. Preferably the porous conductive base has a pore fraction of 50-85 % before charging, and its charging ratio is 5 % or more. Preferably the ratio of the conductive auxiliary to the electrode active material is 50 wt% or less. The electrochemical cell is a secondary battery or a capacitor.

copyright KIPO 2005

## Legal Status

Date of request for an examination (20040324)

Notification date of refusal decision ( )

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20060422)

Patent registration number (1005868190000)

Date of registration (20060529)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent ( )

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

Date of extinction of right ( )

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01M 4/02

(11) 공개번호 10- 2004- 0084743  
(43) 공개일자 2004년10월06일

(21) 출원번호 10- 2004- 0019859  
(22) 출원일자 2004년03월24일

(30) 우선권주장 JP- P- 2003- 00087872 2003년03월27일 일본(JP)

(71) 출원인 엔이씨 도킨 가부시끼가이샤  
일본 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 고리야마 6쵸메 7- 1

(72) 발명자 노부타도모키  
일본 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 고리야마 6쵸메 7- 1 엔이씨 도킨 가부시끼가이샤 내

가미스키 히로유키  
일본 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 고리야마 6쵸메 7- 1 엔이씨 도킨 가부시끼가이샤 내

미타니 마사야  
일본 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 고리야마 6쵸메 7- 1 엔이씨 도킨 가부시끼가이샤 내

가네코 시나코  
일본 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 고리야마 6쵸메 7- 1 엔이씨 도킨 가부시끼가이샤 내

요시나리 데츠야  
일본 미야기켄 센다이시 다이하꾸꾸 고리야마 6쵸메 7- 1 엔이씨 도킨 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인 이돈상

심사청구 : 있음

(54) 전극 및 그것을 이용한 전기 화학 셀

요약

본 발명에 의하면, 다공질(多孔質) 도전성 기재와, 상기 기재의 공공(空孔) 내부에 충전(充填)된 전극 활물질(活物質) 및 도전 보조제를 함유하는 전극이 제공된다. 이 전극은, 보형성(保形性) (강도)이 뛰어남과 함께, 저항율이 낮아 응답성이 뛰어나고, 이 전극을 이용하는 것에 의해, 급속 충전방전이 가능하고, 또한 사이클 특성이 뛰어난 전기 화학 셀을 제공할 수 있다.

대표도

도 1

색인어

전기 화학 셀

명세서

## 도면의 간단한 설명

도 1 은, 카본 섬유 부직포의 공공에 인돌 삼량체 화합물과 섬유상 카본이 충전(充塡)된 상태와 충전(充塡)전의 상태를 모식적으로 나타내는 도이다. 도 1(a)는 충전(充塡)전의 상태를 나타내는 도이며, 도 1(b)는 충전(充塡)후의 상태를 나타내는 도이다.

도 2 는, 카본 섬유를 평직으로 한 직물의 공공에, 인돌 삼량체 화합물과 섬유상 카본이 충전(充塡)된 상태와 충전(充塡)전의 상태를 모식적으로 나타내는 도이다. 도 2 (a)는 충전(充塡)전의 상태를 나타내는 도이며, 도 2(b)는 충전(充塡)후의 상태를 나타내는 도이다.

도 3 은, 카본 섬유 부직포의 공공에 인돌 삼량체 화합물과 섬유상 카본이 충전(充塡)된 상태와 충전(充塡)전의 상태의 주사형(走査型) 전자현미경 사진이다. 도 3(a)는 충전(充塡)전의 상태를 나타내는 도이며, 도 3(b)는 충전(充塡)후의 상태를 나타내는 도이다.

도 4 는, 종래의 전기 화학 셀의 모식적 단면도이다.

도 5 는, 실시예 1의 전기 화학 셀에 있어서의, 전류치를 변화시켰을 때의, 충전율(充電率)과 충전(充電)시간의 관계를 나타내는 도이다.

도 6 은, 충전(充電) 전류가 2000C 에 있어서의, 실시예 1 ~ 2 , 5 ~ 7 , 비교예 1 ~ 2 의 충전율(充電率)과 충전(充電)시간의 관계를 나타내는 도이다.

도 7 은, 실시예 1 ~ 7 , 비교예 1 ~ 2 의 출력 특성을 나타내는 도이다.

도 8 은, 실시예 1 ~ 2 , 6 ~ 7 , 비교예 1 ~ 2 의 사이클 특성을 나타내는 도이다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 지지체(支持體)를 이용하여 강도 및 도전성이 높아진 전극, 및 이것을 이용한 2차 전지, 전기 이중층 커패시터 등의 전기 화학 셀에 관한 것이다.

프로톤 전도형 고분자를 전극 활물질로서 이용한 2차 전지나 커패시터 등의 전기 화학 셀이 제안되어 실용적으로 이용되고 있다. 도 4는, 종래의 전기 화학 셀의 단면도이다.

도 4 에 나타낸 바 같이, 종래의 전기 화학 셀은, 프로톤 전도형 고분자 등을 전극 활물질로서 포함하는 양극 전극 (6) , 음극 전극 (7)을, 양극 집전체 (4) 상에, 음극 집전체 (5) 상에, 각각 형성하고, 이들을 세퍼레이터 (8)를 개재하여 접합(貼合)시킨 구성을 가지고, 프로톤만이 전하(電荷) 캐리어로서 기능하는 것이다. 또, 전해액으로서 프로톤을 준 전해질을 포함하는 수용액 또는 비수용액이 충전(充塡)되어 있고, 개스킷 (9)에 의해 봉지(封止)되어 있다.

양극 전극 (6)과 음극 전극 (7)은 도펀트 첨가 또는 도펀트 무첨가의 프로톤 전도형 고분자의 분말 등을 주성분으로 하는 전극 활물질, 도전 보조제, 결합제(結着劑)를 포함하는 전극 재료를 사용하여 조제한다. 전극의 형성 방법로서는, 전극 재료를 소정 사이즈의 금형에 충전(充塡)하고, 열프레스기에 의해 전극을 형성하는 방법 (1) , 및 전극 재료의 슬러리를 집전체 표면에 스크린 인쇄에 의해 성막(成膜)하고, 이 막을 건조하여 전극을 형성하는 방법 (2)이 있다. 이와 같이 형성한 양극 전극과 음극 전극을, 세퍼레이터를 개재하여 대향 배치하고, 전기 화학 셀을 구성한다.

전극 활물질로서 사용되는 프로톤 전도형 화합물로서는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리-P-페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리페리나프탈렌, 폴리퓨란, 폴리폴루란, 폴리티에닐렌, 폴리피리딘디일, 폴리이소티아나프텐, 폴리퀴녹살린, 폴리피리딘, 폴리피리미딘, 폴리인돌, 폴리아미노안트라퀴논, 폴리이미다졸, 및 이들의 유도체 등의  $\pi$  공역계 고분자, 및 인돌 삼량체 화합물 등의 인돌계  $\pi$  공역 화합물, 벤조퀴논, 나프토퀴논, 안트라퀴논 등의 퀸계 화합물, 폴리아트라퀴논, 폴리나프토퀴논, 폴리벤조퀴논 등의 퀸계 고분자 (퀴논 산소가 공역에 의해 히드록실기가 될 수 있는 것), 상기 고분자를 준 모노머의 2중 이상의 공중합에서 얻어진 프로톤 전도형 고분자 등을 들 수

있다. 이러한 화합물에 도펀트를 첨가하는 것에 의해, 레독스 쌍이 형성되고, 도전성이 발현된다. 이러한 화합물은, 그 산화 환원 전위의 차를 적절히 조정하는 것에 의해 양극 및 음극 활물질로서 선택 사용된다.

또, 전해액으로서는 산수용액으로 이루어진 수용액 전해액과 유기용매에 전 해질을 첨가한 비수용액 전해액이 알려져 있고, 프로톤 전도형 화합물을 이용한 전극의 경우에는, 전자(前者)의 수용액 전해액이 특히 대용량의 전기 화학 셀을 제공할 수 있다고 하는 점때문에 많이 사용되고 있다. 산으로서는 유기산 또는 무기산이 이용되고, 무기산으로서는, 예를 들어, 황산, 초산, 염산, 인산, 테트라플루오르붕산, 6불화인산, 6불화규산 등을 들 수 있고, 유기산으로서 포화모노카르복실산, 지방족카르복실산, 육시카르복실산, p- 톨루엔설폰산, 폴리비닐설폰산, 라우린산 등을 들 수 있다.

종래의 전극 형성 방법 (1)에서는, 전극의 박막화가 곤란하고, 형상적인 제약에 의해 전극 저항율이 높아져 버려, 전기 화학적인 반응에 있어서 반응속도가 작고, 급속 충방전 특성이 떨어진다고 하는 문제가 있었다. 또, 종래의 전극 형성 방법 (2)에서는, 소망의 특성을 얻을 수 있는 슬러리의 조제나 바인더의 선택이 어려워, 특성이 뛰어난 전극을 얻기에는, 제조 공정이 복잡화한다고 하는 문제가 있었다.

또, 상기의 슬러리로 조제하는 전극은, 건조 처리나 전해액의 함침(含浸) 처리의 시에 균열이나 금 또는 박리가 생기거나 하고, 집전체와의 밀착성이 저하되고, 접촉 저항이나 전극 저항이 높아져 버리는 문제가 있었다. 더욱이, 종래의 전극 형성 방법 (1) 및 (2)에 공통하여, 전기 화학적인 반응에 의한, 프로톤 전도형 화합물의 도펀트와의 반응에 수반하는 팽창이나, 전해액의 함침에 의한 팽윤(膨潤)에 의해, 전극 강도가 저하하고, 균열이나 금이 생기고, 전기 화학 셀 내부 저항이 증가하여, 사이클 특성이 열화된다고 하는 문제가 있었다.

한편, 특개 2001- 257133호 공보 (특허 문헌 1)에는, 도전성 기판상에, 이온 해리성(解離性)의 기(基)를 가지는 미립자상(狀) 및 / 또는 섬유상(狀) 카본과 도전성 고분자로 이루어진 층을 형성한 전극이 개시되어 있다. 또, 상기 카본을 계면활성제로 분산한 액의 계면활성제를 산화 또는 환원하는 것으로, 상기 카본을 상기 도전성 기판의 표면에 석출시키고, 상기 도전성 고분자를 전해 중합법으로 형성하는 것이 개시되어 있다. 이 전극은, 전자 전도성과 이온 전도성이 동시에 향상하기 때문에 응답 속도가 뛰어나고, 이 전극을 이용하는 것에 의해, 출력 밀도가 큰 전기 화학 커패시터를 제공할 수 있는 것이 기재되어 있다.

또, 특개 2002- 25868호 공보 (특허 문헌 2)에는, 한 쌍의 분극성(分極性) 전극의 적어도 한쪽을, 분말상 또는 섬유상 활성탄(炭)의 상(上)에 전해 중합법에 의해 도전성 고분자를 복합화한 것을 이용한 전기 이중층 커패시터가 개시되어 있다. 이 기술에 의하면, 도전성이 향상하고, 고속 충방전이 가능한, 고용량의 전기 이중층 커패시터를 제공할 수 있는 것이 기재되어 있다.

이러한 특허 문헌에 개시되어 있는 방법에 의하면, 전극의 도전성을 높게 할 수 있으므로, 이것을 이용한 전기 화학 셀의 충방전 특성을 향상할 수 있다. 그러나, 제조 공정이 복잡해지고, 제조 코스트가 증가한다고 하는 문제를 가진다.

또, 특허 문헌 1에 있어서, 도전성 기판은, 실시예로서 기재되어 있는 바와 같이 스텐레스 등의 금속이 이용되고 있다. 특허 문헌 2에는, 전해 중합에 이용하는 중합용 전극 (기판)으로서 금속이나 그래파이트 등의 도체가 이용되고, 형성된 도전성 고분자 복합물을 그대로, 또는 그 중합용 전극으로부터 박리하여 분극 전 극에 이용하는 것이 기재되어 있다.

이상과 같이, 종래의 전극 형성 방법에 있어서의 제1의 과제는, 프레스 성형에 의한 전극 형성 방법으로는 전극의 박막화가 곤란하기 때문에 전극 저항율이 높아지고, 전기 화학적인 반응에 있어서, 응답성이 떨어진다는 것이다. 또, 제2의 과제는, 스크린 인쇄에 의한 성막법을 이용한 전극 형성 방법으로는 전극과 집전체와의 밀착이 불충분하거나 전극 자체의 강도가 낮은 것 때문에 특성적으로 뛰어난 성막 전극을 제작하는 것이 곤란한 것이다. 더욱이, 제3 과제는, 제조시나 전기 화학적인 반응시에 있어서의 전극의 보형성 즉 강도가 낮다는 것이다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 박형(薄型)에서 급속 충방전이 가능하고, 충분한 사이클 특성을 가지는 전기 화학 셀, 및 이러한 전기 화학 셀을 형성 할 수 있는 강도 및 도전성이 뛰어난 전극을 제공하는 것에 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해, 전극의 구성요소로서 예를 들면 도전성을 가지는 섬유가 교락(交絡)한 삼차원 구조를 가지는 다공질 도전성 기재로 이루어진 지지체를 이용하는 것을 검토한 결과 이루어진 것이다.

본 발명은, 다공질 도전성 기재와, 상기 기재의 공공 내부에 충전(充塡)된 전극 활물질 및 도전 보조제를 함유하는 전극을 제공한다.

또 본 발명은, 상기 다공질 도전성 기재가 카본 섬유로 이루어진 시트인, 상기의 전극을 제공한다.

또 본 발명은, 충전(充塡)전의 상기 다공질 도전성 기재가 50 ~ 85 % 의 공공율을 가지는 상기의 어느 한 전극을 제공한다.

또 본 발명은, 상기 다공질 도전성 기재의 공공의 충전율(充塡率)이 5 % 이상인, 상기의 어느 한 전극을 제공한다.

또 본 발명은, 상기 도전 보조제의, 상기 전극 활물질에 대한 비율이 50 중량 % 이하인, 상기의 어느 한 전극을 제공한다.

또 본 발명은, 상기 전극 활물질이, 전해질의 이온과 산화 환원 반응을 일으키는, 프로톤 전도형 화합물인, 상기의 어느 한 전극을 제공한다.

또 본 발명은, 상기 도전 보조제로서 입자상 카본 및 섬유상 카본의 적어도 어느 하나를 함유하는 상기의 어느 한 전극을 제공한다.

또 본 발명은, 전극이 적어도 한쪽으로서, 상기의 어느 한 전극을 사용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 셀을 제공한다. 이 전기 화학 셀은, 2차 전지 또는 커패시터로서 호적하다.

#### < 발명의 실시태양 >

본 발명의 전극은, 지지체로서 다공질 도전성 기재를 가지고, 그 공공에, 전극 활물질 및 도전 보조제를 포함하는 혼합물이 충전(充塡)된 구성을 가진다. 이 혼합물에는 필요에 의해 결합제를 함유시켜도 좋다. 이 구성에 의하면, 낮은 저항율과 높은 강도를 가지는 전극을 얻을 수 있다. 이것은, 지지체가 전극의 강도를 높이는 것과 동시에, 지지체 자체가 도전성을 가지는 것에 기인한다.

이러한 지지체를 구성하는 다공질 도전성 기재로서는, 시트상 물질을 이용할 수 있고, 도전성 섬유가 교락한 삼차원 구조를 가지는 시트를 호적하게 이용할 수 있다. 예를 들면, 카본 섬유로 구성되는 부직포, 또는 카본 섬유의 평직 등에서 얻을 수 있는 직포, 그 외의 다공질 시트를 들 수 있다.

이 다공질 도전성 기재에 있어서는, 공공율이 50~ 85 % 인 것이 바람직하다. 그 이유는, 공공율이 너무 낮으면, 공공에 충전(充塡)할 수 있는 전극 활물질이나 도전 보조제의 양이 불충분하게 되어 버리고, 공공율이 너무 높으면, 강도 저하에 의해 다공질 기재가 지지체로서 기능하지 않게 되기 때문이다.

여기서, 공공율 (공극율(空隙率), 다공도 )이란, 다공질 도전성 기재의 총체적에 대한 공공의 총용적의 비율을 말한다. 공공율은, 수중 포화법 또는 수은 압입법으로 구할 수 있다. 수중 포화법은, 공공이 비었을 때(건조시)와 물로 채워져 있을 때 (함수시)의 기재의 중량차를 측정하여, 공공율을 산출한다. 수은 압입법은, 워시번(Washburn)의 법칙에 근거하여, 수은 포로 미터 장치를 이용해 측정하여, 공공율을 산출한다.

다공질 도전성 기재의 공공의 충전율(充塡率)은, 소망의 전지 특성을 충분히 얻는 점에서, 5 % 이상이 바람직하고, 10 % 이상이 보다 바람직하고, 전해액의 함침량이나 전극의 보형성 등의 관점에서 80 % 이하가 바람직하고, 60 % 이하가 보다 바람직하고, 40 % 이하가 특히 바람직하다.

여기서, 충전율(充塡率)이란, 다공질 도전성 기재의 공공에 전극 재료가 차지하는 정도를 나타내고, 이 충전율(充塡率) (%)은, 제작 후의 전극의 밀도 A와 해당 전극에 이용한 다공질 도전성 기재의 밀도 Y로부터 하기식에 따라서 산출할 수 있다.

$$100 \times (A - Y) / Y$$

이 때, 제작된 전극은, 그 두께가 해당 전극에 이용한 다공질 도전성 기재의 두께보다 크지 않은 것으로 한다. 즉, 다공질 도전성 기재의 주위 (공공부 이외)에 마련된 전극 재료는, 충전율(充塡率)의 산출에 기여하지 않는 것으로 한다. 또한, 밀도 (g/cm<sup>3</sup>)는, 공공부를 포함하는 단위 체적 당의 질량이며, 이른바 외관 밀도를 말한다.

전극 활물질과 도전 보조제의 혼합 비율은, 전극 활물질에 대해, 도전 보조제가 50 중량 % 이하인 것이 바람직하다. 그 이유는, 도전보조제가 너무 많으면, 특성이 실질적으로 전극으로서 사용할 수 없는 레벨이 되기 때문이다. 또, 전극

에 충분한 도전성을 부여하는 관점에서, 이 혼합 비율은 5 중량 % 이상이 바람직하고, 10 중량 % 이상이 보다 바람직하다.

전극 활물질로서는, 용량 등의 전기 화학 특성의 관점에서, 프로톤 전도형 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 프로톤 전도형 화합물은, 전해질의 이온과 산화 환원 반응을 일으키고, 전기 화학 에너지를 축적할 수 있는 유기 화합물 (고분자를 포함한다)이다. 이러한 프로톤 전도형 화합물로서는, 종래 이용되고 있는 공지의 화합물을 이용할 수 있지만, 예를 들어, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리-P-페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리페리나프탈렌, 폴리퓨란, 폴리플루란, 폴리티에닐렌, 폴리피리딘디일, 폴리이소티아나프렌, 폴리퀴녹살린, 폴리피리딘, 폴리피리미딘, 폴리인들, 폴리아미노안트라퀴논, 폴리이미다졸, 및 이들의 유도체 등의  $\pi$  공역계 고분자, 및 인들 삼량체 화합물 등의 인들계  $\pi$  공역 화합물, 벤조퀴논, 나프토퀴논, 안트라퀴논 등의 퀴논계 화합물, 폴리안트라퀴논, 폴리나프토퀴논, 폴리벤조퀴논 등의 퀴논계 고분자 (퀴논 산소가 공역에 의해 히드록실기(基)가 될 수 있는 것), 상기 고분자를 준 모노머의 2종 이상의 공중합에서 얻어진 프로톤 전도형 고분자 등을 들 수 있다. 이러한 화합물에 도펀트를 첨가하는 것(도핑)에 의해, 래독스 쌍이 형성되어 도전성이 발현된다. 이러한 화합물은, 그 산화 환원 전위의 차를 적절히 조정하는 것에 의해 양극 활물질 및 음극 활물질로서 선택 사용할 수 있다.

프로톤 전도형 화합물로서는, 질소 원자를 가지는  $\pi$  공역계 화합물 또는  $\pi$  공역계 고분자, 퀴논계 화합물 또는 퀴논계 고분자를 호적한 것으로 하여 이용할 수 있다. 이러한 이들 중에서도 양극 활물질로서 인들 삼량체 화합물, 음극 활물질로서 퀴녹살린계 고분자 화합물이 바람직하다.

도전 보조제로서는, 입자상 카본 및 섬유상 카본의 적어도 어느 하나를 호적하게 이용할 수 있다.

결착제로서는, 폴리불화비닐리덴 등의 종래 사용되고 있는 공지의 수지 바인더를 이용할 수 있다.

본 발명의 전극에 이용되는 전극 활물질과 도전 보조제는, 조제에 즈음하여, 용매중에 분산 혹은 용해시키고, 분산 입자의 2차 입자 구조를 파괴하여 최소 입경 (일차 입자계) 단위가 되도록 교반하고, 슬러리상으로 조제하는 것으로, 보다 균일성이 높은 혼합물로 할 수 있다. 그 혼합물을 지지체 공공부에 충전(充填)시키고, 용매를 제거하여 고체화시키면, 전극 활물질간, 도전 보조제간, 전극 활물질 / 도전 보조제간의 접촉 면적이 최대치에 가까워져, 낮은 저항율의 전극을 얻을 수 있고, 전자 전도성이 현격히 향상한다.

상기의 슬러리상 혼합물은, 활물질이 완전하게 용해하여, 도전 보조제가 분산하는 형태, 활물질이 일부 (예를 들면 수 wt% ~ 수십 wt%)가 용해하여 나머지가 분산하고, 도전 보조제가 분산하는 형태, 활물질 및 도전 보조제가 분산하는 형태를 취할 수 있다.

상기 슬러리상 혼합물의 조제에 이용되는 용매는, 사용하는 전극 재료 중 해당 용매에 용해하지 않는 재료를 분산시키기 쉬어, 해당 전극 재료와 반응하지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

본 발명의 전극은, 지지체에, 카본 재료로 이루어진 직포, 부직포 등의 다공질 도전성 기재를 이용하고 있기 때문에, 전해액의 함침량이 많아진다. 이것에 의해서 종래 기술에 의해 얻을 수 있는 전극과 비교하여, 전극 내부의 이온 전도성이 향상한다.

또, 본 발명의 전극은, 다공질 도전성 기재를 지지체로서 구성요소에 이용하고, 그 내부에 전극 활물질과 도전 보조제를 충전(充填)시킨 구조를 가지는 것으로, 다공질 도전성 기재의 강도에 따라 전극 강도가 향상한다. 그 결과, 전극의 보형성이 향상하기 때문에, 전해액 함침이나, 도펀트와의 전기 화학적인 반응에 수반하는, 전극의 팽창이 억제되어, 전극의 팽창에 기인하는 굽이나 균열 등의 상태가 나쁜 것을 방지하는 것이 가능해진다.

이것에 의해, 전극의 저항 증가가 방지되고, 결과적으로 전기 화학 셀의 내부 저항의 상승을 방지하는 것이 가능해진다. 따라서, 이러한 작용에 의해 응답성에 매우 뛰어난 전극과 이것을 이용하는 것에 의해 특성이 향상된 전기 화학 셀을 얻을 수 있다.

이러한 응답성이 뛰어난 전극을 이용한 전기 화학 셀은, 전압 인가(印加)시에 있어서, 풀 충전(充電)에 도달할 때까지의 시간이 단축되는 것, 또, 방전시의 전압강하가 작아지는 것 때문에, 충방전에 관한 전위의 변동비가 작아진다. 이것에 의해서, 전극 활물질 자체의 열화나, 전해액의 분해에 의한 가스 발생이 억제되므로, 충방전의 사이클 특성이 향상한다. 특히 직렬로 적층한 전기 화학 셀의 경우, 전위 변동이 작은 것으로, 적절한 전위 밸런스를 유지할 수 있는 것 때문에, 특성 향상에 대한 효과는 크다.

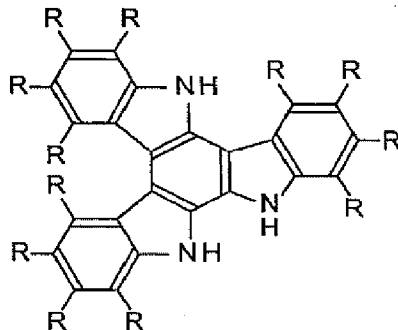
이하에, 인들 삼량체 화합물 등의 인들계  $\pi$  공역계 화합물을 양극측의 전극 활물질로 하여, 폴리페닐퀴녹살린 등의 퀴녹살린계 폴리머를 음극측의 전극 활물질로서 이용한 전기 화학 셀을 예로 들어, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명의 전기 화학 셀은, 충방전에 수반하는 양극에 있어서의 산화 환원 반응에 있어서 전하 캐리어로서 프로톤만이 작용하도록 동작할 수 있는 것, 보다 구체적으로는, 프로톤원(原)을 포함한 전해질을 함유하고, 충방전에 수반하는 양극에 있어서의 산화 환원 반응에 수반하는 전자 수수(授受)에 있어서, 전극 활물질의 프로톤의 흡탈착만이 관여하도록 동작 할 수 있도록 전해질의 프로톤 농도와 동작 전압이 제어되고 있는 것이 바람직하다.

인돌 삼량체 화합물은, 3 개의 인돌 환(環)의 2위 및 3위의 원자로 구성되는 6원 환을 가진 축합 다환 구조를 가지는 것이다. 이 인돌 삼량체 화합물은, 인돌 및 인돌 유도체 혹은 인돌린 및 그 유도체로부터 선택되는 1 종 혹은 2 종 이상 화합물로부터, 공지의 전기 화학적 또는 화학적 수법에 의해 조제할 수 있다.

이러한 인돌 삼량체 화합물로서는, 하기 화학식에서 나타낸 것을 들 수 있다.

화학식 1

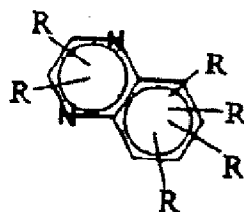


(식중, R은 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록실기, 카르복실기, 니트로기, 페닐기, 비닐기, 할로겐원자, 아실기, 시아노기, 아미노기, 트리플루오르메틸기, 설폰산기, 트리플루오르메틸티오기, 카르복실산에스테르기, 설폰산에스테르기, 알콕실기, 알킬티오기, 아릴티오기, 이러한 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 이러한 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기, 헤테로환식 화합물잔기를 나타낸다.)

상기의 식중, R 의 할로겐 원자로서는, 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다. 또, 식중, R 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n- 부틸기, S- 부틸기, 이소부틸기, t- 부틸기, n- 펜틸기, n- 헥실기, n- 헵틸기, n- 옥틸기 등을 들 수 있다. 또, 식중, R 의 아실기는, - COX 로 나타내지는 치환기이며, X로서는 상기 알킬기를 들 수 있다. 또, 식중, R 의 알콕실기는, - OX 로 나타내지는 치환기이며, X로서는 상기 알킬기를 들 수 있다. 또 식중, R 의 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기 등을 들 수 있다. 또, 식중, R 의 알킬티오기의 알킬 부분은 상기의 알킬기를 들 수 있다. 또, 식중, R 의 아릴티오기의 아릴 부분은 상기의 아릴기를 들 수 있다. 또, 식중, R 의 헤테로환 화합물잔기로서는, 탄소수 2 ~ 20 , 헤테로 원자수 1 ~ 5 의 3 ~ 10 원 환의 기를 들 수 있고, 헤테로 원자로서는, 산소, 황, 질소를 들 수 있다.

퀴녹살린계 고분자는, 퀴녹살린 골격을 가진 단위를 가지는 고분자이며, 하기 화학식에서 나타내지는 퀴녹살린 골격을 가지는 집합체를 이용할 수 있다.

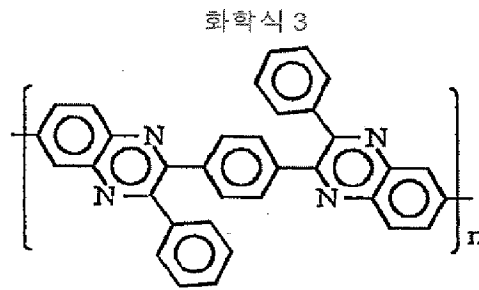
화학식 2



(식중의 R은, 중합체로 하였을 때에 주쇄중에 연결기(基)로서 가져도 좋고, 측쇄기로서 가지고 있어도 좋다. 식중의 R은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록실기, 아미노기, 카르복실기, 니트로기, 페닐기, 비닐기, 할로겐원자, 아실기, 시아노기, 트리플루오르메틸기, 설폰닐기, 설폰산기, 트리플루오르메틸티오기, 알콕실기, 알킬티오기, 아릴티오기, 카르복실산에스테르기, 설폰산에스테르기, 이러한 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 이러한 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기, 헤테로환식 화합물잔기를 나타낸다.)

상기의 식중, R 의 할로겐 원자로서는, 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다. 또, 식중, R 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n- 부틸기, S- 부틸, 이소프틸기, t- 부틸기, n- 펜틸기, n- 헥실기, n- 헵틸기, n- 옥틸기 등을 들 수 있다. 또, 식중, R 의 아실기는, - COX 로 나타내지는 치환기이며, X로서는 상기 알킬기를 들 수 있다. 또, 식중, R 의 알콕실기는, - OX 로 나타내지는 치환기이며, X로서는 상기 알킬기를 들 수 있다. 또 식중, R의 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기 등을 들 수 있다. 또, 식중, R 의 알킬티오기의 알킬 부분은 상기의 알킬기를 들 수 있다. 또, 식중, R 의 아릴티오기의 아릴 부분은 상기의 아릴기를 들 수 있다. 또, 식중, R 의 헤테로환 화합물잔기로서는, 탄소수 2 ~ 20 , 헤테로 원자수 1 ~ 5 의 3 ~ 10원 환의 기를 들 수 있고, 헤테로원자로서는, 산소, 황, 질소를 들 수 있다.

이러한 퀴녹살린계 고분자로서는, 2, 2'- (p- 페닐렌 ) 디퀴녹살린 골격을 가지는 고분자가 바람직하고, 하기식에서 나타내지는 폴리페닐퀴녹살린을 이용할 수 있다. 또한, 식중의 n은 정 의 정수를 나타낸다.



양극축의 도전 보조제로서는, 예를 들면, 기상(氣相) 성장법으로 얻을 수 있는, 평균 직경이 150 nm , 평균 길이가 10 ~ 20  $\mu$ m 의 섬유상 카본 (쇼와덴코우 주식회사제 : VGCF(상표) , 이하 섬유상 카본이라고 기재한다 )를 이용할 수 있고, 결합제로서는, 폴리불화비닐리덴 (이하, PVDF 라고 기재한다 )을 이용할 수 있다.

그리고, 인돌 삼량체 화합물, 섬유상 카본, PVDF를, 예를 들면 이 기재순으로 69 / 23 / 8 의 중량비로 블렌더를 이용하여 건식 혼합하여, 양극 전극용 재료의 혼합물을 얻을 수 있다. 다만, 전술한 바와 같이, 본 발명의 전극은, 다공질 도전성 기재를 지지체로서 이용하는 것으로, 보형성이 우수하므로, 결합제는 반드시 이용하지 않아도 좋다.

이 양극 전극용 재료의 혼합물과 용매의 디메틸포름아미드 (이하, DMF 라고 기재한다)를 소정량 칭량하여 혼합하고, 외관이 균일하게 될 때까지, 상온에서 교반하여 슬러리를 얻을 수 있다. 또, 여기에서는 DMF 를 사용하였지만, 양극 전극용 재료 중 사용하는 용매에 용해되지 않는 재료를 분산시키기 쉬운 유기용매이면 사용가능하며, 특별히 한정되는 것은 아니다.

이 슬러리를, 예를 들면 공공율 78 % , 두께 80  $\mu$ m 의 카본 섬유 부직포 (다공질 도전성 기재)의 공공에 충전(充塡)시키고, 충전율(充塡率)이 예를 들면 약 30% 의 양극 전극을 얻을 수 있다. 충전(充塡) 방법은, 스퀴지 등을 이용하는 충전(充塡) 처리와 건조 처리를 행하고, 필요에 의해 이러한 처리를 반복하는 방법, 또는 압력하에서 슬러리를 지지체 내부에 함침시키는 방법이 유효하다.

도 1은, 카본 섬유 부직포의 공공에, 인돌 삼량체 화합물과 섬유상 카본이 충전(充塡)된 상태와 충전(充塡)전의 상태를 모식적으로 나타낸 도이며, 도 1(a)는, 충전(充塡)전의 상태, 도 1(b)는, 충전(充塡)후의 상태를 나타낸다. 도1 에 있어서, 1 은 카본 섬유 부직포를 구성하는 카본 섬유, 2 는 인돌 삼량체 화합물, 3 은 섬유상 카본이다.

또, 도 2 는, 카본 섬유를 평직으로 한 직물의 공공에, 인돌 삼량체 화합물과 섬유상 카본이 충전(充塡)된 상태와 충전(充塡)전의 상태를 모식적으로 나타낸 도이고, 도2(a)는, 충전(充塡)전의 상태, 도2(b)는 충전(充塡)후의 상태를 나타낸다. 도2 에 있어서도 도1과 마찬가지로, 1은 카본 섬유를 평직으로 한 직물을 구성하는 카본 섬유, 2 는 인돌 삼량체 화합물, 3 은 섬유상 카본이다.

한편, 음극측의 도전 보조제로서는, 예를 들면, 고도전성 카본 블랙 (켓첸 블랙 (ketjen Black))을 이용할 수 있다. 이 경우에는, 전극 활물질인 폴리페닐퀴논살린과, 켄첸블랙을, 예를 들면 이 기재순으로 75 / 25 의 중량비로 혼합한 분말을 음극 전극용 재료로 하고, 혼합용 용매로서 예를 들면 m-크레졸을 이용하여 전술의 양극 전극과 같은 방법에 의해 다공질 도전성 기재의 공공에 충전(充填)시켜서, 음극 전극을 제작할 수 있다.

본 발명의 전기 화학 셀의 기본 구성은, 예를 들면, 도4에 나타난 바와 같이, 양극 집전체 (4) 상에 프로톤 전도형 화합물을 전극 활물질로서 포함한 양극 전극 (6)을, 음극 집전체 (5)상에 음극 전극 (7)을 각각 형성하고, 이들을 세퍼레이터 (8) 개재하여 칩합시킨 구성을 취할 수 있다. 또, 셀 내에는, 프로톤 원(原)을 포함하는 전해액이 충전(充填)되고, 개스킷(9)에 의해 봉지되어 있다. 그리고, 이 전기 화학 셀은, 프로톤만을 전하 캐리어로서 기능시킬 수 있다.

또, 전기 화학 셀의 외장 형상은, 코인형, 래미네이트형 등의 종래 사용되고 있는 형상을 취하는 것이 가능하며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 세퍼레이터는, 종래부터 이용되고 있는 폴리올레핀계 다공질 막이나, 양이온 교환막 등을 이용할 수 있다. 세퍼레이터의 두께는 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  가 바람직하다.

프로톤원을 포함한 (프로톤을 줄 수 있다) 전해질의 프로톤원으로서, 무기산 또는 유기산을 이용할 수 있고, 예를 들면, 무기산으로서, 황산, 초산, 염산, 인산, 테트라플루오르붕산, 6불화인산, 6불화규산 등을 들 수 있고, 유기산으로서, 포화모노카르복실산, 지방족카르복실산, 옥시카르복실산, p-톨루엔설폰산, 폴리비닐설폰산, 라우린산 등을 들 수 있다. 이러한 프로톤원을 포함한 전해질 중에서도 산함유 수용액이 바람직하고, 황산 수용액이 특히 바람직하다.

프로톤원을 포함한 전액중의 프로톤 농도는, 전극 재료의 반응성의 점에서  $10^{-3} \text{ mol / l}$  이상이 바람직하고,  $10^{-1} \text{ mol / l}$  이상이 보다 바람직하고, 한편, 전극 재료의 활성 저하나 용출의 방지의 점에서  $18 \text{ mol / l}$  이하가 바람직하고,  $7 \text{ mol / l}$  이하가 보다 바람직하다.

#### < 실시예 >

이하, 구체적인 실시예로서 2차 전지의 예를 들어, 본 발명을 한층 더 상세하게 설명한다. 또한, 상술의 기본 구성을 적절히 설정하는 것에 의해, 커패시터로서 호적한 구성으로 할 수도 있다.

#### (실시예 1)

양극측의 전극 활물질로서 프로톤 전도형 화합물인 5-시아노인돌 삼량체 화합물을 이용하고, 양극측의 도전 보조제로서 섬유상 카본 (VGCF)을 이용하고, 결합제로서 평균 분자량이 1100의 PVDF를 이용하였다. 이들을 이 기재순으로 69 / 23 / 8 의 중량비가 되도록 칭량하여, 블렌더로 교반, 혼합하였다.

다음에, 이 혼합 분말을 10 mg 저울로 취해, 1 ml 의 DMF 중에서, 상온에서 5분간, 교반하여 균일하게 분산시킨 슬러리를 얻었다. 전극의 지지체의 다공질 도전성 기재로서는, 공공율 45 %, 두께 80  $\mu\text{m}$ 의 카본 섬유 부직포를 이용하였다. 얻어진 슬러리를 다공질 도전성 기재의 공공에 스쿠지를 이용하여 충전(充填)하고, 충전율(充填率) 12 %, 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 양극 전극을 얻었다. 이것을 소정의 형상으로 절단하여 사용하였다.

다음에, 음극측의 전극 활물질로서 프로톤 전도형 고분자인 폴리페닐퀴논살린을 이용하고, 도전 보조제로서 켄첸 블랙 (켓첸·블랙·인터내셔널 주식회사제, EC-600 JD)를 이용하였다. 이들을 이 기재순으로 71 / 29 의 중량비로 칭량하여, 블렌더로 교반·혼합하였다. 그리고, 양극 전극과 같게 하여 충전율(充填率) 12 %, 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 음극 전극을 얻었다. 혼합용 용매로서는, m-크레졸을 이용하였다. 얻어진 음극 전극을 소정의 형상으로 절단하여 사용하였다.

전해액으로서 20 wt % 황산 수용액을 사용하고, 두께 15  $\mu\text{m}$ 의 폴리올레핀계 다공질 막을 세퍼레이터로서, 상기 양극 전극 및 음극 전극의 전극면을 대향시켜 칩합시키고, 개스킷으로 외장하여 도 4에 나타난 2차 전지의 전기화학 셀을 얻었다. 또한, 충전율(充填率)은, 전극의 밀도와 다공질 도전성 기재의 이미 알려진 공공율로부터 산출하였다.

도 3은, 다공질 도전성 기재로서 이용한 카본 섬유 부직포의 공공에, 인돌 삼량체 화합물과 섬유상 카본이 충전(充填)된 상태와 충전(充填)전의 상태를, 주사형 전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이며, 도 3(a)는, 충전(充填)전의 상태, 도 3(b)는 충전(充填)후의 상태를 나타낸다. 도 3으로부터, 공공에 인돌 삼량체 화합물과 섬유상 카본이 충전(充填)되어 있는 상태를 알 수 있다. 또, 여기에서는, 두께 80  $\mu\text{m}$ 의 카본 섬유 부직포를 선택하였지만, 적당한 공공율 (바람직하게는 공공율이 50 ~ 85%)로, 카본 섬유와 동등 이하의 저항율을 구비하는 것이라면, 이용하는 것이 가능하다.

#### (실시예 2)

전극의 지지체의 다공질 도전성 기재로서 공공율이 78 % , 두께가 80  $\mu\text{m}$ 의 카본 섬유 부직포를 이용한 외는, 실시예 1과 같게 하여 2차 전지의 전기 화학 셀을 조제하였다. 얻어진 양극 전극은, 충전율(充塡率)이 20 % , 두께가 100  $\mu\text{m}$  였 다. 또, 음극 전극도, 충전율(充塡率)이 20 % , 두께가 100  $\mu\text{m}$  였다.

(실시예 3)

전극의 지지체의 다공질 도전성 기재로서 실시예 2와 같고, 공공율이 78% , 두께가 80  $\mu\text{m}$  의 카본 섬유의 부직포를 이용하였다. 실시예 1과 같이 하여 얻은 슬러리를 가압하에서의 함침법에 의해, 충전율(充塡率) 30% , 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 양극 전극을 얻었다. 또, 마찬가지로 하여, 충전율(充塡率) 30% , 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 음극 전극을 얻었다. 그 외는, 실시예 1과 같게 하여 2차 전지의 전기 화학 셀을 조제하였다.

(실시예 4)

전극의 지지체의 다공질 도전성 기재로서 공공율 87 % , 두께 80  $\mu\text{m}$ 의 카본 섬유의 부직포를 이용한 외는, 실시예 1과 같게 하여 2차 전지의 전기 화학 셀을 제작하였다. 이 때, 얻어진 양극 전극은, 충전율(充塡率)이 25% , 두께가 100  $\mu\text{m}$  였다. 또, 음극 전극은, 충전율(充塡率)이 25% , 두께가 100  $\mu\text{m}$  였다.

(실시예 5)

전극의 지지체의 다공질 도전성 기재로서 공공율 78% , 두께 30  $\mu\text{m}$ 의 카본 섬유의 부직포를 이용한 외는, 실시예 1과 같게 하여 2차 전지의 전기 화학 셀을 조제하였다. 얻어진 양극 전극은, 충전율(充塡率)이 20% , 두께가 50  $\mu\text{m}$  였다.

또, 음극 전극도, 충전율(充塡率)이 20% , 두께가 50  $\mu\text{m}$  였다.

(실시예 6)

실시예 2 와 같게 하여 양극 전극 및 음극 전극을 제작하였다. 이들의 전극 을 각 3장씩 적층하여 두께가 300  $\mu\text{m}$ 의 양극 전극 및 음극 전극을 제작하였다. 다른 조건은, 실시예 1과 같게 하여 2차 전지의 전기 화학 셀을 조제하였다.

(실시예 7)

양극 측의 전극 활물질로서 프로톤 전도형 화합물인 5- 시아노인돌 삼량체 화합물을 이용하고, 도전 보조제로서 섬유상 카본 (VGCF), 결합제로서 평균 분자량이 1100의 PVDF를 이용하였다. 이들을 이 기재순으로 40 / 52 / 8 의 중량비가 되도록 칭량하고, 블렌더로 교반· 혼합하였다. 지지체의 다공질 도전성 기재는, 실시예 2 와 같은 것을 이용하였다. 그 외는, 실시예 1과 같게 하고, 충전율(充塡率) 20 % , 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 양극 전극을 얻었다.

다음에, 음극측의 전극 활물질로서 프로톤 전도형 고분자인 폴리페닐퀴논살린을 이용하고, 도전 보조제로서 컷첸블랙 (컷첸· 블랙· 인터내셔널 주식회사제, EC- 600JD )를 이용하였다. 이들을 이 기재순으로 40 / 60 중량비로 칭량하고, 블렌더로 교반· 혼합하였다. 지지체의 다공질 도전성 기재는, 실시예 2와 같은 것을 사용하였다. 그 외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 충전율(充塡率) 20% , 두께 100 $\mu\text{m}$ 의 음극 전극을 얻었다.

상기의 양극 및 음극 전극을 이용한 외는, 실시예 1 과 같게 하여, 2차 전지의 전기 화학 셀을 조제하였다.

(비교예 1)

비교예 1에서는, 전극을 스크린 인쇄로 성막하여 형성하였다. 양극측의 전극 활물질로서 프로톤 전도형 화합물인 5- 시아노인돌 삼량체 화합물을 이용하고, 도전 보조제로서 섬유상 카본 (VGCF)을 이용하고, 결합제로서 평균 분자량이 1100 의 PVDF를 이용하였다. 이들을 이 기재순으로 69 / 23 / 8 의 중량비가 되도록 칭량하고, 블렌더로 교반· 혼합하였다.

다음에, 이 혼합 분말을 10 mg 저울로 취해, 1 ml 의 DMF 중에서, 상온에서 5 분간, 교반하여 균일하게 분산시킨 슬러리를 얻었다. 이것을 집전체 상에 직접, 스크린 인쇄하는 것으로 두께 100  $\mu\text{m}$  의 양극 전극을 성막하였다.

다음에, 음극측의 전극 활물질로서 프로톤 전도형 고분자인 폴리페닐퀴논살린을 이용하고, 도전 보조제로서 컷첸블랙 (컷첸· 블랙· 인터내셔널 주식회사제, EC- 600JD )를 이용하였다. 이들을 이 기재순으로 71 / 29 의 중량비로 칭량하여, 블렌더로 교반· 혼합하였다. 그리고, 양극 전극과 마찬가지로 하여, 두께 100  $\mu\text{m}$  의 음극 전극을 성막하였다. 혼합용 용매로서는, m- 크레졸을 이용하였다.

이러한 전극을 이용한 이외는, 실시예 1과 같게 하여, 2차 전지의 전기 화학셀을 조제하였다.

(비교예 2)

비교예 2에서는, 전극을 열프레스로 성형하여 형성하였다. 양극측의 전극 활물질로서 프로톤 전도형 화합물인 5- 시아노인돌 삼량체 화합물을 이용하고, 도전 보조제로서 섬유상 카본 (VGCF)을 이용하고, 결합제로서 평균 분자량이 1100의 PVDF 를 이용하였다. 이들을 이 기재순으로 69 / 23 / 8의 중량비로 칭량하여, 블렌더로 교반· 혼합하였다. 이것을 열프레스기로 두께 300  $\mu\text{m}$ 의 시트에 성형하고, 소정의 치수로 절단하여 양극 전극으로 하였다.

다음에, 음극측의 전극 활물질로서 프로톤 전도형 고분자인 폴리페닐퀴논살린을 이용하고, 도전 보조제로서 컷첸블랙 (컷첸· 블랙· 인터내셔널 주식회사제, EC- 600JD )를 이용하였다. 이들을 이 기재순으로 71 / 29의 중량비로 칭량하여, 블렌더로 교반· 혼합하였다. 이것을 열프레스기로 두께 300  $\mu\text{m}$ 의 시트에 성형하여, 소정의 치수로 절단하여 음극 전극으로 하였다.

이러한 전극을 이용한 이외는, 실시예 1과 같게 하여, 2차 전지의 전기 화학 셀을 조제하였다.

표 1은, 상기 실시예 및 비교예에 있어서의, 전극의 형성 조건, 지지체로서 사용한 다공질 도전성 기재의 두께, 전극의 두께, 지지체의 공공률, 전극용 재료의 충전율(充填率)을 정리하여 나타낸 것이다. 또, 표 2는, 전극을 구성하는 재료의 비율과 2차 전지로서의 특성을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 표 2의 전기 화학 셀의 에너지 용량은, 전극중량 20 mg 당의 환산치이고, 사용한 전극의 면적을 소정의 사이즈로 모두 통일하여, 측정한 결과이다.

[ 표 1 ]

		충전(充填) 방법	지지체두께 /전극두께 [ $\mu\text{m}$ ]	지지체 공공률 [ % ]	충전율 (充填率) [ % ]
실시예	1	스퀴지	80 / 100	45	12
	2	스퀴지	80 / 100	78	20
	3	합침법	80 / 100	78	30
	4	스퀴지	80 / 100	87	25
	5	스퀴지	30 / 50	78	20
	6	스퀴지	80×3 / 300	78	20
	7	스퀴지	80 / 100	78	20
비교예	1	스크린 인쇄	100	-	-
	2	열프레스	300	-	-

[ 표 2 ]

		혼합중량비 (활물질 / 도전 보조제)		에너지 밀도 [ mAh/활물질중량 ]	전기화학셀 에너지용량 [ mAh ]
		양극	음극		
실시예	1	69 / 23	71 / 29	91.7	1.1
	2	69 / 23	71 / 29	91.7	1.8
	3	69 / 23	71 / 29	91.7	2.8
	4	69 / 23	71 / 29	91.7	2.3
	5	69 / 23	71 / 29	105.6	2.1

	6	69 / 23	71 / 29	91.7	1.8
	7	40 / 52	40 / 60	91.7	1.0
비교예	1	69 / 23	71 / 29	72.1	1.4
	2	69 / 23	71 / 29	51.2	1.0

또, 도5 는, 실시예 1 의 전기 화학 셀에 있어서의, 전류치를 변화시켰을 때의, 충전율(充電率)과 충전(充電) 시간의 관계를 나타내는 도, 도 6 은, 충전(充電) 전류가 2000C 에 있어서의, 실시예 1 ~ 2, 5 ~ 7, 비교예 1 ~ 2 의 충전율(充電率)과 충전(充電) 시간의 관계를 나타내는 도, 도 7 은, 실시예 1 ~ 7, 비교예 1 ~ 2의 출력 특성을 나타내는 도, 도 8 은, 실시예 1 ~ 2, 6 ~ 7, 비교예 1 ~ 2의 사이클 특성을 나타내는 도이다. 이러한 표나 도로부터, 다음의 것이 분명하다.

도 7 에 있어서의 방전 용량 변화율이란, 방전 레이트가 1C의 경우의 방전 용량에 대한 각 방전 레이트(C)에서의 방전 용량의 상대치 (%)를 나타낸다. 도 8에 있어서의 방전 용량 변화율이란, 사이클 초기의 방전 용량에 대한 사이클 시험 후의 방전 용량의 상대치 (%)를 나타낸다. 또한, 사이클 시험은, 충전(充電) 전류를 5C에서 1.2V , 10분 CCVD 충전(充電)하고, 방전 전류를 1C에서 CC 방전하여, 종지 전압을 0.8V 로서 실시하였다.

표 1 , 표 2 에 나타난 결과에 의하면, 지지체로서 이용한 다공질 도전성 기재의 공공율의 차이에 의해, 충전율(充電率)에 변화가 인정되고, 공공율 감소에 수반하여, 충전율(充電率)이 감소하였다. 또, 전극 두께가 동일한 경우, 전극 활물질의 중량당의 에너지 밀도에 변화가 보이지 않으므로, 충전율(充電率)이 저하하면 전기 화학 셀 에너지 용량이 저하한다. 따라서, 다공질 도전성 기재는 50% 이상의 공공율을 가지는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

도 5 에 나타난 결과에 의하면, 실시예 1의 전기 화학 셀은, 충방전 전류를 크게 하여도, 충방전 할 수 있는 전하량에 현저한 차이가 보이지 않는 것으로부터, 응답성이 뛰어난 전극인 것을 알 수 있다.

도 6 에 나타난 결과에 의하면, 어느 실시예에 있어서도, 동일한 충전(充電) 시간에 있어서의 충전율(充電率)이, 비교예보다 커지고 있고, 급속 충전 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 실시예 5에 있어서는, 전극의 두께를 얇게 했기 때문에, 실시예 1 , 실시예 2 보다 급속 충전 특성이 향상하고 있고, 전극이 얇은 것 때문에, 표 2 에 나타난 바와 같이, 전극 활물질 중량당의 에너지 밀도가 다른 실시예보다 커져, 전기 화학 셀의 전극 두께 근처의 에너지 용량도 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

또한 실시예 7 은, 실시예 5보다도 더욱 급속 충전 특성이 우수하지만, 이것은 도전 보조제를 다른 실시예보다 많이 했기 때문이고, 거기에 따라서 전기 화학 셀의 에너지 용량은 저하되고 있다.

도 7 에 나타난 결과에서는, 비교예가 500C 까지의 방전이 한계인데 대해, 어느 실시예도, 약 7 배의 전류 레이트에 있어서도, 방전 가능한 것이 인정되어 출력 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 실시예 6과 실시예 7의 출력 특성이, 실시예 1 ~ 5 와는 다른 특성을 나타내고 있는 것은, 실시예 6의 전극은, 두께가 80  $\mu\text{m}$ 의 다공질 도전성 기재를 적층한 것이고, 실시예 7의 전극은, 전극 활물질과 도전 보조제의 비가, 다른 실시예보다 작기 때문이다.

도 8에는, 실시예로서 실시예 1 ~ 2, 실시예 6 ~ 7만 나타내었다. 이것은, 실시예 3 ~ 5의 결과가, 실시예 2와 거의 동일이었기 때문이다. 도 8에 나타난 결과에서는, 어느 실시예도, 사이클 특성에 있어서는 현저한 차이가 없고, 1000 0 사이클에서의 용량 변화율이, 비교예보다 20 % 전후 향상하고 있는 것을 알 수 있다.

또, 상기 시험을 실시한 후의 전기 화학 셀을 분해하여 전극을 눈으로 관찰하였는데, 실시예에서는, 시험 전후로 외관에 큰 변화는 인정되지 않고, 금이나 균열 등의 결함은 인정되지 않았다. 이것에 대해, 비교예 1의 전극은, 약해 저서 일부, 균열에 의한 결함이 인정되었다. 이러한 전극의 보형성의 차가 특성 향상의 요인의 하나라고 생각되어진다.

또한, 상기의 실시예에서는, 전극 활물질에 5- 시아노인돌 삼량체 화합물과 폴리페닐퀴녹살린을 이용하고 있지만, 이 둘에 한정되는 것이 아니고, 전극 활물질로서의 필요한 특성을 구비한 도전성 화합물이면 사용가능하다.

특히, 프로톤 전도성을 가지는 화합물은, 전해액 중의 이온과의 산화 환원 반응에 의해, 화학적인 에너지를 저장할 수 있으므로, 전기 화학 셀의 대용량화의 점에서 바람직하다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 급속 충전이 가능하고, 또한 사이클 특성과 전극 강도에 뛰어난 전기 화학 셀을 제공할 수 있다. 이것은, 지지체로서 이용하는 다공질 도전성 기재의 공공에 전극 재료를 충전(充填)시키는 것에 의해, 전자 전도성이 향상하여 저항율이 낮은 전극을 얻을 수 있는 것, 다공질 도전성 기재로 이루어진 지지체를 이용하는 것으로, 보형성(강도)에 뛰어난 전극을 얻을 수 있는 것, 또, 다공질 도전성 기재를 이용하는 것으로 전해액 함침량의 증가가 도모되고, 전극 내부에 있어서의 이온 전도성이 향상하는 것에 의한 것이다.

또 본 발명에 의하면, 종래 기술의 전극과 비교하여, 보형성(강도)이 뛰어남과 함께, 저항율이 낮고 응답성이 뛰어난 전극을 얻을 수 있다. 또, 지지체로서 이용하는 다공질 도전성 기재의 두께의 선택에 의해, 입자의 막두께를 가지는 전극이 용이하게 제작 가능하고, 특히 전극의 박막화(薄膜化)가 용이하고, 전극 저항율을 저감할 수 있음과 동시에, 전기 화학 셀의 박형화(薄型化)를 용이하게 행할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

다공질 도전성 기재와, 상기 기재의 공공내부에 충전(充填)된 전극 활물질 및 도전 보조제를 함유하는 전극.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 다공질 도전성 기재는 카본 섬유로 이루어진 시트인 전극.

##### 청구항 3.

제1항에 있어서, 충전(充填)전의 상기 다공질 도전성 기재는 50 ~ 85%의 공공율을 가지는 전극.

##### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 다공질 도전성 기재의 공공의 충전율(充填率)이 5% 이상인 전극.

##### 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 도전 보조제의, 상기 전극 활물질에 대한 비율이 50 중량% 이하인 전극.

##### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 전극 활물질은, 전해질의 이온과 산화 환원 반응을 일으키는 프로톤 전도형 화합물인 전극.

##### 청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 도전 보조제로서 입자상 카본 및 섬유상 카본이 적어도 어느 한쪽을 함유하는 전극.

##### 청구항 8.

전극이 적어도 한쪽으로서, 청구항 1 ~ 7의 어느 한 항에 기재된 전극을 이용한 것을 특징으로 하는 전기 화학 셀.

##### 청구항 9.

상기 전기 화학 셀이 2차 전지인 청구항 8 기재의 전기 화학 셀.

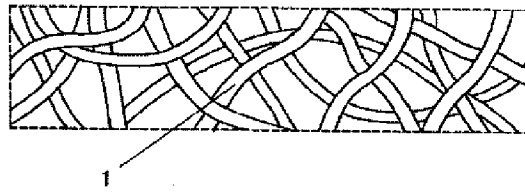
##### 청구항 10.

상기 전기 화학 셀이 커패시터인 청구항 8 기재의 전기 화학 셀.

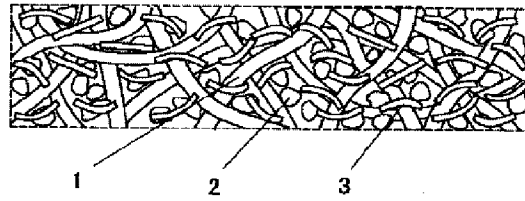
도면

도면1

(a)

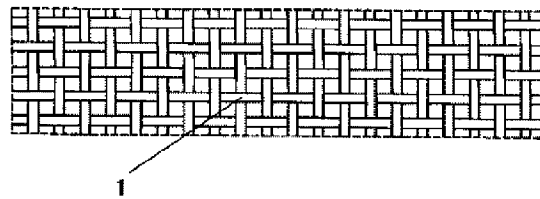


(b)

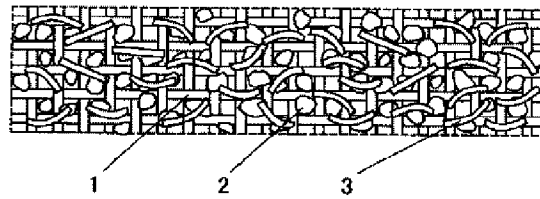


도면2

(a)

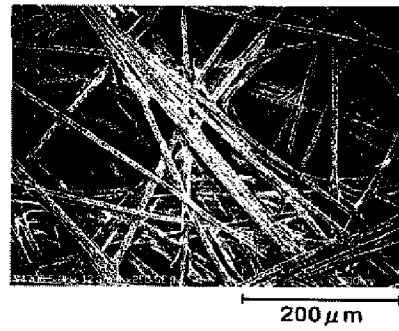


(b)

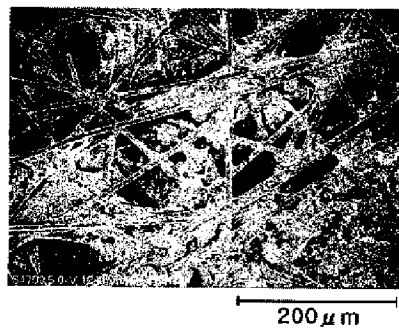


도면3

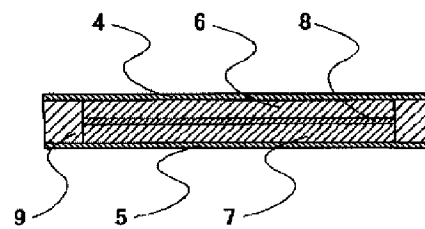
(a)



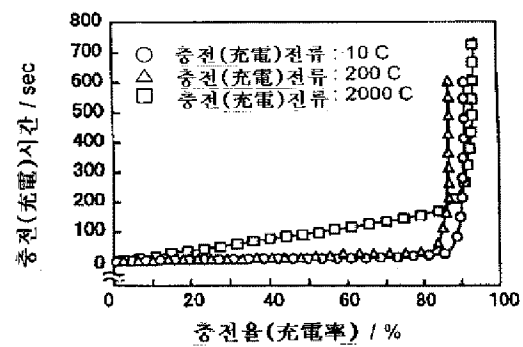
(b)



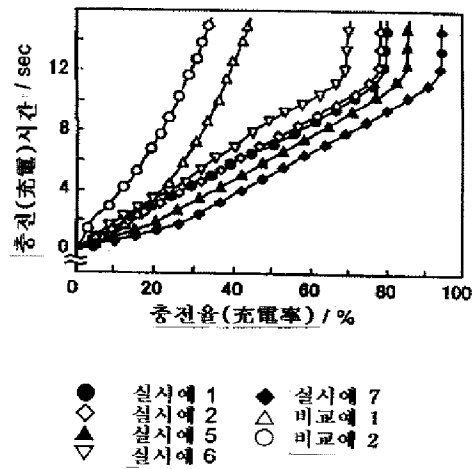
도면4



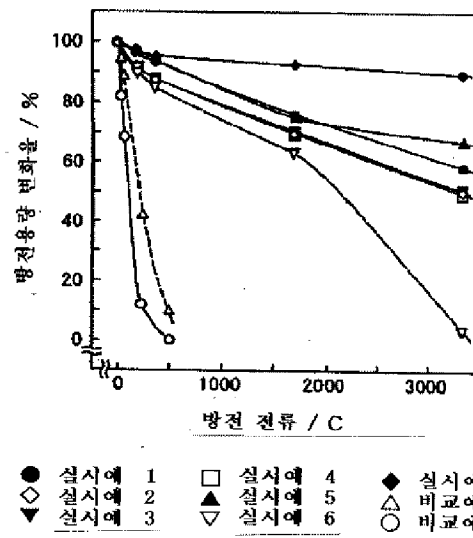
도면5



도면6



도면7



도면8

